

## РАДИОУГЛЕРОД И ТРИТИЙ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИХ РАДИОИЗОТОПОВ

Д.А. Калашникова<sup>1,3</sup>, Ю.В. Волков<sup>1,3</sup>, А.Н. Маркелова<sup>1</sup>, В.Н. Мелков<sup>1</sup>, Г.В. Симонова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск, Россия, annanikmark@rambler.ru

<sup>2</sup>Томский государственный университет, г. Томск, Россия, galina\_simonova@inbox.ru

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, terrezaprk@mail.ru

## RADIOCARBON AND TRITIUM IN ENVIRONMENT OBJECTS. APPLICATION OF THESE RADIOISOTOPES

D.A. Kalashnikova<sup>1,3</sup>, Y.V. Volkov<sup>1,3</sup>, A.N. Markelova<sup>1</sup>, V.N. Melkov<sup>1</sup>, G.V. Simonova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of monitoring of climatic and ecological system SB PAS, Russia, Tomsk

<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

Мониторинг содержания радиоактивных элементов в объектах экосистем позволяет произвести оценку состояния окружающей среды. Маркерами техногенного загрязнения окружающей среды являются тритий и радиоуглерод. Эти изотопы могут накапливаться и оставаться долгое время в биотических и абиотических компонентах экосистем, что позволяет проводить ретроспективный и текущий анализ состояния окружающей среды. В работе представлены результаты исследования активности техногенного трития в целлюлозе годичных колец деревьев сосны обыкновенной и радиоуглерода в древесине, торфе и археологических образцах.

Monitoring of radioactive element content in ecosystem objects allows estimate states of environment. Tritium and radiocarbon are markers of anthropogenic pollution. These isotopes can accumulate and persist for a long time in the biotic and abiotic ecosystem objects. This feature allows carry out retrospective and contemporary analysis of environmental states. The results of study of technogenic tritium activity in the cellulose of *Pinus sylvestris* tree rings and radiocarbon in the wood, peat and archaeological samples are presented.

В настоящее время во всем мире наряду с исследованием радиоизотопов тяжелых элементов в окружающей среде большое внимание уделяется также легким радиоизотопам углерода (<sup>14</sup>C) и водорода (<sup>3</sup>H), являющимися бета-излучателями с периодами полураспада 5730 и 12,3 лет, образующимися в результате ядерных реакций, которые происходят естественно в верхних слоях атмосферы и искусственно при испытаниях ядерного оружия и в ядерных реакторах. Эти исследования связаны с различными задачами (рис. 1), касающимися охраны окружающей среды, безопасности человека, определения возраста артефактов и событий до 60000–70000 лет (радиоуглеродное датирование).

В работе описаны методические особенности и приобретенный опыт исследований радиоизотопов углерода и водорода, проведенных в ИМКЭС СО РАН г. Томск в

различных объектах окружающей среды и в различных областях практического применения.

### Методика

В ИМКЭС СО РАН контроль за содержанием радиоизотопов (трития, углерода-14) проводится с помощью ультра-низкофоновый жидкостинтилляционный спектрометра-радиометра Quantulus 1220 (ТомЦКП СО РАН, фирмы Wallac, Финляндия). Радиометр Quantulus 1220 обеспечивает фон по тритию 0,13 CPM (Counts Per Minute – количество распадов за минуту), по радиоуглероду – 0,4 CPM, за счет уникального сочетания активной и пассивной защиты, что позволяет определять активности радиоизотопов на фоновом уровне и дает возможность регистрировать незначительные изменения в их поведении.

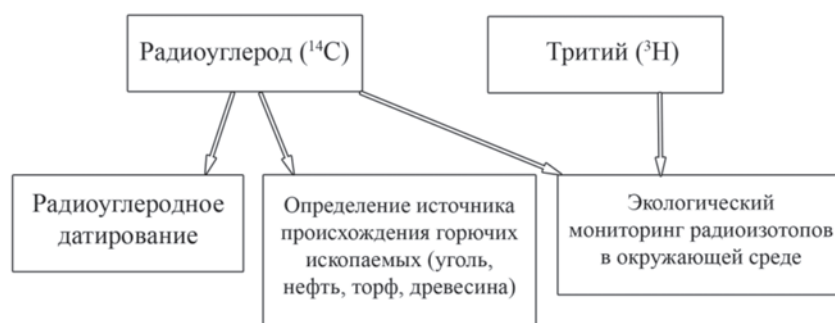


Рис. 1. Практическое использование радиоизотопов углерода и водорода

Образцы, предназначенные для радиоуглеродного анализа, необходимо тщательно очищать от более древних и более молодых углеродсодержащих загрязнений, например, от корней выросших позже растений или от обломков древних карбонатных пород. Вес исследуемого образца древесины, древесного угля или ткани должен быть примерно 10 г, для торфа – 20 г, а для костей, почвы – 200 г. Каждый образец после предварительной очистки подвергается химической обработке, т.к. нужно выделить “подлинный” углеродный компонент данного образца, по которому и определяется его возраст. Для удаления инородных углеродсодержащих минералов и растворимых органических веществ, которые могли проникнуть внутрь образца, используют кислотный и щелочной растворы.

Определение возраста как обугленных, так и не обугленных древесных остатков проводится по целлюлозе после ее выделения азотнокислотным методом [3] с последующим нагреванием в 2% водном растворе гидроксида натрия. Пробоподготовка образцов костей для радиоуглеродного анализа заключается в выделении из них коллагена, так как костный коллаген обладает длительным временем обменного процесса и поэтому отражает средний изотопный состав питания индивидуума на протяжении длительного промежутка времени [10]. Выделение коллагена осуществляется по известной методике [1].

Синтез счетного вещества начинается с обугливания в реакторе без доступа воздуха. Затем образец спекается с металлическим литием в вакуумированном стальном реакторе для получения карбида лития. После остывания реактора образец разлагается добавлением воды на гидроксид лития и ацетилен. Из последнего синтезируется на хромовом катализаторе счетное вещество – бензол. Процесс перехода углерода из одного соединения в другое показывает следующая цепочка химических формул:  $C_{орг} \rightarrow C \rightarrow Li_2C_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$ .

Полученный бензол проходит очистку серной кислотой в течение суток и подвергается сублимации. Затем в него вносятся сцинтиллирующие добавки (POPOP и POP) и, таким образом, получается счетное вещество, которое выдерживается две недели. За это время происходит распад радона, отрицательно влияющего на определение активности радиоуглерода. После этого производится измерение активности изотопа в спектрометре-радиометре Quantulus 1220.

Для измерения активности трития в водных образцах пробы подвергаются фильтрации и перегонке в присутствии гидроксида и перманганата калия. Для анализа очищенные пробы воды смешиваются со сцинтилляционной смесью Optiphase Hisafe 3 и выдерживаются в темном и прохладном месте в течение 24 ч для стабилизации люминесценции.

Пробоподготовка древесины заключается в удалении экстрактивных веществ в аппарате Сокслета смесью этанол-хлороформ 1:2. Затем выделяется целлюлоза описанным выше методом. Для сжигания целлюлозы и других органических образцов в смеси кислорода и аргона для получения тритиевой воды нами была

разработана и изготовлена специальная установка выделения органически связанного трития [5].

### Радиоуглеродное датирование

Радиоуглеродное датирование имеет важное значение в разных научных дисциплинах (гидрология, геология, науки об атмосфере, археология и палеонтология). Основной принцип радиоуглеродной датировки заключается в том, что радиоуглерод накапливается в биосфере и со смертью организма распадается с определенной скоростью (период полураспада 5730 лет). Радиоуглеродный анализ работал бы очень точно при стабильном соотношении изотопов углерода в атмосфере. Однако на него влияют разные факторы. Одним из факторов стали ядерные испытания 1950-х – начала 1960-х гг., из-за которых количество радиоуглерода в атмосфере резко увеличилось. Так, между 1963 и 1965 гг. оно подскочило почти в два раза. Этот феномен называют бомбовым эффектом. Он зафиксирован нами при проведении радиоуглеродного датирования образцов торфа Центрального Ямала (Сохонто). Радиоуглеродный возраст торфа, залегающего на глубине 1,2 м, оказался равным  $8757 \pm 91$  BP (лабораторный номер ИМКЭС-14С820), а торф, залегающий на глубине 0,35 м (лабораторный номер ИМКЭС-14С830), оказался радиоактивным. Образец массой 1,3 г показал 137 распадов за секунду, в то время как современный образец имеет примерно 14 распадов в минуту на 1 г образца [4]. Это свидетельствует о радиоактивном загрязнении торфа, залегающего на глубине 0,35 м, возникшем, по-видимому, после испытаний ядерного оружия на Новой Земле в 1960-х гг.

### Определение источника происхождения горючих ископаемых

Определение активности радиоуглерода позволяет не только определить возраст изучаемого объекта, но в ряде случаев также установить источник его происхождения. Лесные пожары, автотранспорт, предприятия промышленности и жилищно-коммунального хозяйства являются источниками выбросов в атмосферу сажи, продукта неполного сгорания углеродсодержащего топлива и биомассы. Согласно данным многочисленных исследований сажа оказывает значительное влияние на здоровье населения и климат, поэтому проблемы ее мониторинга в окружающей среде привлекают внимание экологов и климатологов всего мира. Проведя радиоуглеродный анализ образцов сажи, можно однозначно определить источник пирогенного углерода. Содержание радиоактивного углерода  $^{14}C$  в образце сажи, полученной при сжигании каменного угля, равно нулю, в то время как сажа, образованная при горении современной древесины, имеет активность, соответствующую современной активности  $^{14}C$  в  $CO_2$  атмосферы. Если активность  $^{14}C$  ниже современной, то источником сажи является торф.

### Экологический мониторинг радиоизотопов в окружающей среде

Одной из основных задач радиозоологии является выявление закономерностей пространственно-времен-

ного распределения радиоактивных изотопов естественного и техногенного происхождения. Мониторинг поверхностных и подземных водных систем является важным для анализа распределения радиоуглерода и трития в атмосферных осадках, на водосборных площадях и поступления в грунтовые воды. Это позволяет охарактеризовать процессы распределения природного и антропогенного радиоизотопов в атмосфере и гидросфере. Подобно радиоуглероду тритий с периодом полураспада около 12 лет может служить прекрасной меткой для изучения различных природных процессов. С его помощью можно определять возраст растительных продуктов, например, вин (если им не больше 30 лет), поскольку виноград поглощает тритий из почвенных вод, а после снятия урожая содержание трития в виноградном соке начинает снижаться с известной скоростью. Анализ атмосферного трития дает ценную информацию о космических лучах. А тритий в осадочных породах может свидетельствовать о перемещениях воздуха и влаги на Земле. Наиболее богатые природные источники трития – дождь и снег, поскольку почти весь тритий, образующийся под действием космических лучей в атмосфере, переходит в воду. Интенсивность космической радиации изменяется с широтой, поэтому осадки, например, в средней полосе России несут в несколько раз больше трития, чем тропические ливни. И совсем мало трития в дождях, которые идут над океаном, поскольку их источник – в основном та же океаническая вода, в ней трития немного. Глубинный лед Гренландии или Антарктиды совсем не содержит трития – он там давно успел полностью распасться. Зная скорость образования трития в атмосфере, можно рассчитать, как долго влага находится в воздухе – с момента ее испарения с поверхности до выпадения в виде дождя или снега.

В силу географического положения города Томска и его окрестностей содержание трития в атмосферных осадках, выпадающих над этой территорией должно быть выше среднемирового 1 Бк/л [6] и среднего по России 2,9 Бк/л [7]. Это предположение подтверждается нашими измерениями, проведенными при поддержке гранта РФФИ №10-05-00568. Содержание трития в атмосферных осадках, выпавших в пределах исследуемой территории в период с ноября 2010 по август 2011 г., составляет  $7,2 \pm 2$  Бк/л, с ноября 2010 по май 2011, то есть до момента взятия проб древесины, –  $7,4 \pm 0,7$  Бк/л [2]. В поверхностных водоемах на момент взятия проб активность трития составляла 1,1–7,9 Бк/л. Максимум приходился на закрытые водоемы, расположенные в подветренном северном направлении относительно Томского промышленного узла. Активность трития в речной воде составляла 1,1–4 Бк/л. Содержание трития в пробах атмосферной влаги незначительно изменялось в пространстве в пределах 1,4–2,7 Бк/л. Содержание трития в пробах снега изменялось в пределах 1,7–7 Бк/л, четких закономерностей пространственного распределения относительно Томского промышленного узла не выявлено. Активность трития в березовом соке изменялась в пределах 3,2–11,4 Бк/л, пространственное распределение почти полностью повторяет распределение значений активности трития в снеге.

С активностью трития в атмосферных осадках обычно сопоставима его активность в грунтовых и поверхностных водах, особенно это касается закрытых водоемов, пополнение водных запасов которых происходит с относительно небольших по площади территорий. Это обусловлено тем, что часть осадков, выпадающих над той или иной территорией, просачивается и пополняет грунтовые воды или стекает в поверхностные водоемы. Различие в активности трития в пробах атмосферной влаги, осадков, воды поверхностных водоемов можно объяснить кинетическими эффектами при испарении и конденсации воды. В газообразную фракцию легче всего попадают молекулы более легкого изотопного состава, в жидкую фракцию – более тяжелого. Пространственное распределение содержания трития в пробах снега и березового сока позволяет сделать вывод, что в начале вегетационного сезона деревья потребляют в основном талую воду. Более высокая активность трития в березовом соке, по сравнению с другими исследованными образцами связана с особенностями формирования изотопного состава органических веществ, образующих древесину. Различия в изотопном составе между потребляемыми деревом веществами и компонентами древесины возникают вследствие процессов изотопного фракционирования как внутри, так и вне дерева. До того как изотопы углерода и водорода окажутся связанными в целлюлозе, происходит несколько этапов их фракционирования: во внешней среде; в процессе образования первичных продуктов фотосинтеза; в процессе синтеза целлюлозы. При синтезе органических веществ, образующих структурные элементы биологических тканей, не всегда используются все первичные продукты фотосинтеза. Часть из них может запасаться и использоваться деревом позже, даже в следующем вегетационном сезоне. Березовый сок несет в себе изотопный след не только текущего, но и предшествующего года, так как в начале сезона роста деревья активно используют запасенные пластические вещества.

Биомониторинг растительности позволяет устанавливать сезонные колебания концентрации радиоуглерода и трития, и таким образом определять изменение радиозоологической ситуации в районе действующих атомных станций. Изучение распределения радиоизотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  по годовым кольцам деревьев дает возможность получения ретроспективных оценок радиоактивного загрязнения окружающей среды на достаточно больших промежутках времени. В период с 1991 по 2010 гг. содержание трития в целлюлозе древесины деревьев *Pinus sylvestris*, произраставших в с. Георгиевка и с. Тимирязевское, изменялось в пределах 4,9–15,3 Бк/л и 5–13 Бк/л соответственно [3]. Удельная активность трития в целлюлозе годичных колец сосны из окрестностей с. Георгиевка лишь немного превышает значения активностей для отдельных лет, полученных нами для сосны из окрестностей с. Тимирязевское. В обоих случаях в данных присутствует нисходящий тренд. Подобный же тренд по общему содержанию трития наблюдается и в осадках, выпадающих над территориями России [6,7] и некоторых других государств [9,11]. Повидимому, это связано с глобальными особенностями

распределения трития в верхних слоях атмосферы и выноса его в нижние вместе в осадками. Не совсем синхронные погодичные колебания содержания трития в осадках и целлюлозе связаны с локальными особенностями мест произрастания деревьев и колебаниями метеопараметров в текущем и предыдущем относительно формирования каждого годичного кольца сезонах роста, что подтверждается статистически значимыми коэффициентами корреляции между температурой и относительной влажностью в августе текущего и июле–августе предыдущего сезонов роста. Пик содержания трития в 2008 г. (13 Бк/л) может быть связан с запланированной остановкой двух реакторов на Реакторном заводе ОАО «СХК». По результатам плановой инспекции была установлена утечка технологической воды из промбассейна, которая не повлекла за собой превышения допустимых уровней концентраций, установленных НРБ-99/2009, в компонентах окружающей среды за пределами площадки [8]. Содержание радиоуглерода в целлюлозе древесины из с. Георгиевка в этот же период варьировало в окрестностях среднего значения  $254 \pm 20$  Бк/л в пределах 209–299 Бк/кг.

Пространственное распределение радиоуглерода в атмосферном  $\text{CO}_2$  значительно более равномерное по сравнению с содержанием трития в атмосферных осадках и водяном паре. Согласно литературным данным [1], значения активности радиоуглерода в  $\text{CO}_2$  и целлюлозе годичных колец деревьев, сформировавшихся в один и тот же год, но в разных географических широтах, варьируют в пределах ошибок измерений (3–5% и менее). Наши данные показывают, что в исследуемый период относительные изменения активности радиоуглерода в древесных кольцах были небольшими. Не было установлено значимых их связей с изменениями метеорологических параметров или наличием локальных источников загрязнения.

#### Литература

1. Арсланов Х.А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. – 300 с.

2. Мониторинг концентрации трития в водных объектах и березовом соке в окрестностях города Томска / М.В. Кабанов, А.Н. Маркелова, В.Н. Мелков и др. // Экологические системы и приборы. – 2012. – № 1. – С. 42–45.
3. Содержание трития и радиоуглерода в природных средах в окрестностях г. Томска / М.В. Кабанов, А.Н. Маркелова, В.Н. Мелков и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2013. – № 4. – С. 30–44.
4. Кулькова М.А. Радиоуглерод ( $^{14}\text{C}$ ) в окружающей среде и метод радиоуглеродного датирования: учебно-методическое пособие. – СПб.: Издательство РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 40 с.
5. Патент на полезную модель № 125318 Российская Федерация, МПК F27B13/00 G01N31/12. Установка для выделения органически связанного трития из органических образцов / Г.В. Симонова, А.Н. Маркелова, В.Н. Мелков и др. – № 2012137469/02; заявл. 31.08.2012; опубл. 27.02.2013г. – Бюл. №13. – 6 с.
6. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2008 году. Ежегодник / под ред. С.М. Вакуловского. – Обнинск, 2009. – 297 с.
7. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2010 году. Ежегодник / под ред. С.М. Вакуловского. – Обнинск, 2011. – 282 с.
8. Экологический мониторинг состояния окружающей среды Томской области в 2009 г. / под ред. А.М. Адама. – Томск: Оптимум, 2010. – 164 с.
9. Past and recent levels in Arctic and Antarctic caps / E. Fourre, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny et al. // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – Vol. 245. – P. 56–64.
10. O'Connell T.C., Hedges R.E.M. Isotopic comparison of hair, nail and bone: modern analyses // Journal of Archaeological Science. – 2001. – Vol. 28. – P. 1247–1255.
11. Petrosius R., Davainis G., Daukantas A. Methodical peculiarities of tritium and radiocarbon recovering from annual tree rings // Proceedings of International Conference "Eurodendro-98". – Kaunas, 1998. – P. 277–287.

## РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ БИОСФЕРНОЙ ТЕРРИТОРИИ ИССЫК-КУЛЬ

Б.К. Калдыбаев<sup>1</sup>, Т.Э. Токтоева<sup>1</sup>, Б.М. Дженбаев<sup>2</sup>, Б.Т. Жолболдиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иссык-Кульский государственный университет, Каракол, Кыргызстан

<sup>2</sup>Биолого-почвенный институт НАН КР, Бишкек, Кыргызстан, bekmamat2002@mail.ru

## RADIO-ECOLOGICAL MONITORING OF THE COASTAL ZONE BIOSPHERE TERRITORY OF ISSYK-KUL

B.K. Kaldybaev<sup>1</sup>, T.E. Tokayeva<sup>1</sup>, B.M. Djenbaev<sup>2</sup>, B.T. Zholboldiev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Issyk-Kul State University, Karakol, Kyrgyzstan

<sup>2</sup>Biology and Pedology Institute of NAS KR, Bishkek, Kyrgyzstan

В статье представлено современное радиоэкологическое состояние прибрежной зоны биосферной территории Иссык-Куль. Установлено, что уровень радиационного фона и содержание радионуклидов находятся в пределах нормы, за исключением отдельных природных и техногенных участков.